Über die Einwirkung

von

Chloracetal auf einige Phenole

und die

Synthese von Cumaron-Homologen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hugo Schmidt

aus

Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prot. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0098

Das Cumaron findet sich natürlich im Steinkohlentheer vor und kann, wie Krämer und Spilker[1] gezeigt haben aus der zwischen 168 bis 175° siedenden Fraction des leichten Theeröls mit Hülfe seiner Bromverbindung isolirt werden.

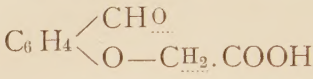
Es stehen uns jedoch auch noch verschiedene Möglichkeiten offen, um auf synthetischem Wege zu dem genannten Körper zu gelangen. Die wichtigsten dieser Methoden mögen kurz erwähnt sein.

Fittig und Ebert[2] gehen vom Cumarin aus, welches sie durch directe Einwirkung von Brom in das Dibromid, resp. α-mono-Bromid überführen. Durch Behandlung mit heisser alkoholischer Kalilauge stellen sie daraus die Cumarilsäure dar und gewinnen durch Destillation dieser Verbindung mit Aetzkalk das Cumaron.

Ein anderes, von Rössing[3] angegebenes Verfahren besteht darin, dass o-Aldehydophenoxyessig-

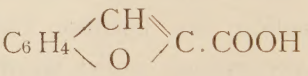
[1]) Berichte 23 pag. 78.
[2]) Annalen 216 pag. 168.
[3]) Berichte 17 pag. 3000.

säure mit überschüssigem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch erhitzt wird. Die genannten Reagentien wirken nur wasserentziehend ein, und es entsteht zunächst Cumarilsäure.



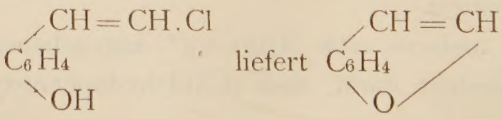
liefert

Im Verlauf desselben Reactionsprocesses findet aber auch sofort eine Abspaltung von Kohlensäure-Anhydrid statt und es resultirt als Endproduct Cumaron.



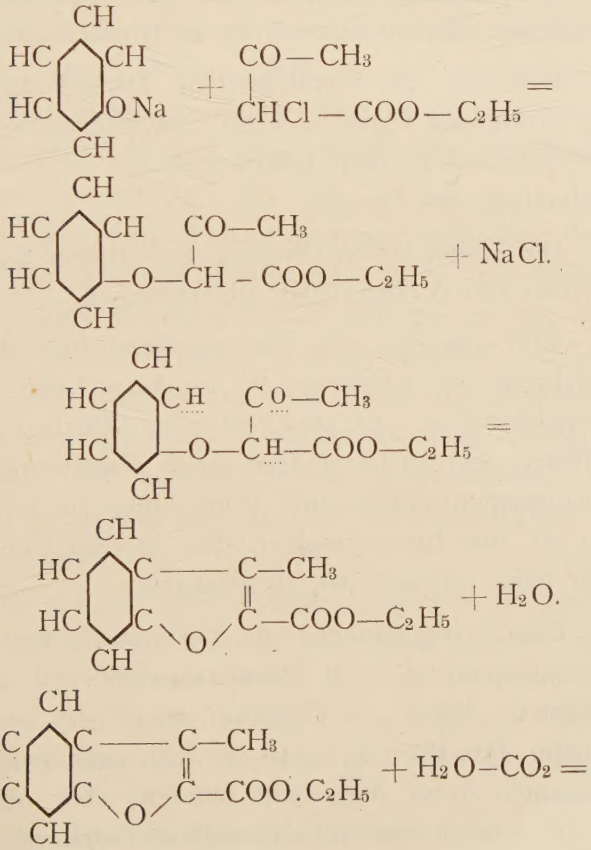
liefert

Auch das ortho-Oxychlorstyrol kann, wie Komppa[1] gezeigt hat, zum Ausgangspunkt für die Cumarongewinnung dienen. Trägt man dasselbe in einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge ein und löst durch Einleiten heisser Wasserdämpfe das entstehende Natriumsalz des Phenols wieder auf, so findet eine Umsetzung statt und das Cumaron scheidet sich als gelbes Oel bei weiterem Kochen ab.

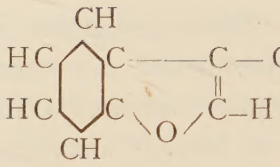


[1]) Berichte 26 pag. 2971.

Hantzsch[1] geht vom Chloracetessigäther aus, indem er diesen auf das Natriumsalz des Phenols einwirken lässt. Er erhält dadurch zunächst Phenoxylacetessigäther, welcher sich zu Methyl-Cumarilsäureäther condensiren lässt. Durch Verseifung des Aethers kann dann leicht die freie Säure und daraus wieder das betreffende Cumaron gewonnen werden.



[1]) Berichte 19 pag. 1291.



$+ C_2H_5.OH + CO_2.$

Er gelangt so zu einem Methyl-Cumaron, welches die CH_3-Gruppe im Furan-Ring enthält. Durch Verwendung anderer Phenole kann die Zahl der so erhaltenen alkylirten Cumarone noch erhöht werden.

Geeignet zur synthetischen Darstellung des Cumarons sind ferner auch die Einwirkungsprodukte des Chloracetons resp. Chloracetals auf die Natriumverbindung des Phenols.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden von Autenrieth[1] unternommen.

Wie aus der von ihm veröffentlichten Arbeit ersichtlich ist, versuchte er, in erster Linie Thiophenylacetal in den entsprechenden Aldehyd überzuführen und letzteren dann durch Einwirkung von Condensationsmitteln zum Ringschluss zu bringen, um so zum Benzothiophen, das ja dem Cumaron sehr nahe verwandt ist, zu gelangen.

Gleichzeitig spricht er die Vermuthung aus, dass dementsprechend auch Phenoxylacetaldehyd durch geeignete Mittel zu Cumaron condensirt werden könnte. Das Phenoxylacetal ist dann auch von dem genannten Autor dargestellt worden; aber obwohl er die verschiedensten Condensationsmittel, wie con-

[1]) Berichte 24 pag. 159.

centrirte Schwefelsäure, Zinkchlorid, concentrirte Salzsäure, Essigsäure-Anhydrid angewendet hat, ist es ihm doch nicht gelungen, sein Ziel zu erreichen, weder bei dem Thiophenylacetal noch beim Phenoxylacetal.

Späterhin beschäftigte sich dann Pomeranz[1] nochmals mit der Aufgabe, die Condensation des Phenoxylacetaldehyds zu versuchen, aber auch ihm gelang sein Vorhaben nicht, da die verwendeten Condensationsmittel (Mineralsäuren) polymerisirend und verharzend auf die entstehenden Reactionsproducte einwirkten.

R. Stoermer[2] hatte unterdess gefunden, dass das Phenoxylaceton (Phenacetol) durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure sich gut zu dem von Hantzsch dargestellten β-Methylcumaron condensiren lässt; gestützt auf diese Erfahrung unternahm er es, zusammen mit Gieseke[3] nochmals das Phenoxyacetal und spezieller noch die Acetaläther des α- und β-Naphtols auf ihre Condensationsfähigkeit zu untersuchen.

Als ein für diese Zwecke besonders geeignetes Condensationsmittel wurde bei diesen Arbeiten eine ca. 33 % Chlorzink-Eisessig-Lösung gefunden; mit Hülfe dieses Agens gelang es, sowohl den Phenoxylacetaldehyd zu Cumaron, als auch die beiden

---

[1]) Monatsheft für Chemie 15 pag. 739.

[2]) Berichte 28 pag. 1253.

[3]) Dissertation, Rostock 1897.

Naphtoxylacetaldehyde zu Naphtofuranen[1] zu condensiren.

Einer Anregung Dr. R. Stoermers folgend, unternahm ich es nunmehr, die drei Kresole, wie auch das Pseudocumenol auf ihr Verhalten in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Die Resultate dieser Arbeit liegen in den folgenden Zeilen vor.

Es wurden zunächst unter Benutzung der von Pomeranz ausführlich gegebenen Vorschrift die drei Kresoxylacetale dargestellt und diese dann wieder in die betreffenden Aldehyde übergeführt.

Zur Characterisirung der letzteren wurden dann die im experimentellen Theil dieser Arbeit beschriebenen Derivate dargestellt.

Alsdann versuchte ich, die erhaltenen Aldehyde zu condensiren, um so zu im Kern mono- resp. trimethylirten Cumaronen zu gelangen.

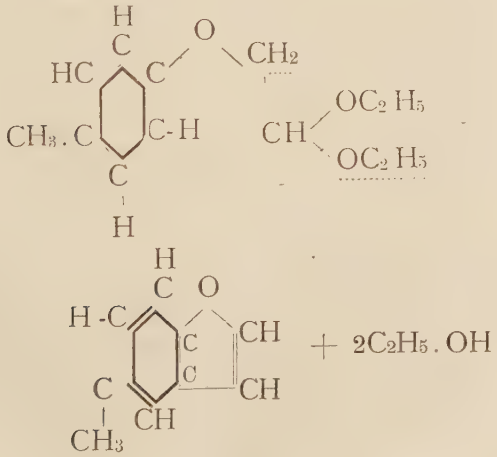
Versuche, dieses Ziel durch Einwirkung von Chlorzink in alkoholischer Lösung zu erreichen, waren resultatlos, da auch bei längerem Kochen mit diesen Mitteln der Aldehyd nicht angegriffen wurde. Es wurde alsdann die schon erwähnte Chlorzink-Eisessig-Lösung verwendet und es gelang auch in diesem Falle, eine Condensation des Aldehydes herbeizuführen. Die so gewonnenen Methylcumarone waren jedoch stark mit unverändertem Aldehyd verunreinigt, und so erschien auch dieses Verfahren,

zumal die Ausbeute nur eine sehr geringe war, wenig geeignet.

Nunmehr wurden die Acetale direct mit dem Condensationsmittel behandelt und es gelang in der That dadurch 2 Moleküle Alkohol abzuspalten und den Ringschluss herbeizuführen. Die so erhaltenen Methyl-Cumarone wurden dann durch Uebersättigen des Reactionsgemisches mit Natronlauge und Destillation im Dampfstrom isolirt.

Die Reaction zwischen den Acetalen und dem Condensationsmittel ist eine schnelle und lebhafte; schon beim Eintragen der ersteren in die Chlorzink-Eisessig-Lösung geht sie zum grössten Theil vor sich und braucht nur durch ein ganz kurzes Erhitzen unterstützt zu werden. Längeres Kochen beeinträchtigt die Ausbeute, indem theilweise Verharzung eintritt.

Der Vorgang lässt sich kurz durch folgende Formel darstellen:

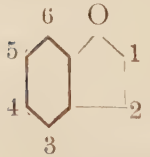


Wenn auch die Ausbeute immer noch eine geringe ist, so erscheint dieses Verfahren doch immerhin geeigneter als die Aldehydcondensation, da es einfacher ist und vor allem der unvermeidliche Substanzverlust bei der Aldehyddarstellung fortfällt.

Wie bei den drei Kresoxylacetalen verläuft der Vorgang auch beim Pseudocumenoxylacetal, nur mit dem Unterschiede, dass die Ausbeute eine dreimal so gute ist.

Die Identität der so erhaltenen Verbindungen wurde durch die Elementaranalyse, wie auch durch experimentelle Feststellung der Molecularrefraction mit Hülfe des Brechungsexponenten und des specifischen Gewichts nachgewiesen. Zur Characterisirung der verschiedenen Isomeren wurden die leicht zugänglichen Pikrate dargestellt.

Was die Nomenclatur dieser Verbindungen anbetrifft, so folge ich darin dem Beispiele R. Stoermers[1], der vom O-Atom des Furanringes ausgehend die Substitutionsstellen in der Richtnng des Uhrzeigerganges mit Zahlen bezeichnet.



Demnach wären die vier erhaltenen Methyl-Cumarone zu bezeichnen als:

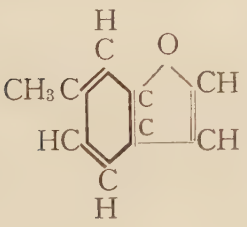
6 Methyl Cumaron (aus ortho-Acetal)
5 „ „ („ meta- „)
4 „ „ („ para- „)
3, 4, 6 „ „ Pseudocumenoxylacetal.

[1]) Habilitationsschrift, Rostock 1897.

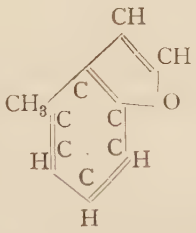
Im Anschluss hieran möchte ich diese Bezeichnung auch auf das von mir dargestellte Methylcumarin und die Methylcumarilsäure ausdehnen und dieselben demnach als 6 Methyl-Cumarin und 5 Methyl-Cumarilsäure bezeichnen.

War es nun bei den aus ortho- und para-Kresoxyl-, sowie aus Pseudocumenoxylacetal gewonnenen Cumaronen zweifellos, welche Formel denselben zuzuschreiben sei, so liegt der Fall bei der aus meta-Acetal gewonnenen Verbindung insofern anders, als zwei gleichberechtigte Formeln sich dafür aufstellen lassen.

Während nämlich bei ortho- und para-Acetal der Ringschluss nur in einem Sinne erfolgen kann, ist bei der meta-Verbindung die Möglichkeit gegeben, dass er sich auf den Substituenten zu, oder von ihm fort vollzieht. Es lassen sich daher folgende beiden Formeln aufstellen.



und



Die ersteren bezeichnet R. Stoermer als Cumarone, die letztere als α-Cumarone. Es könnte also in diesem Fall aus dem meta-Acetal entstanden sein 5 Methyl-Cumaron oder 4 Methyl-α-Cumaron.

Um diesen Punkt aufzuklären musste also versucht werden, ein Methyl-Cumaron darzustellen, welchem zweifellos die Bezeichnung 5 Methyl-Cumaron zukommt.

Zu diesem Zweck wurde folgender Weg eingeschlagen.

Aus meta-Kresol wurde nach der von Tiemann und Schotten[1] angegebenen Methode mit Hülfe von Aetzkali und Chloroform zunächst der meta-Homo-Salicylaldehyd dargestellt. Durch die Einwirkung von essigsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid in der Hitze konnte daraus ein im Kern methylirtes Cumarin gewonnen werden[2], welches nach dem von Fittig und Ebert angegebenen Verfahren in eine Methyl-Cumarilsäure und weiter in das 5 Methyl-Cumaron verwandelt werden konnte.

Der Siedepunkt dieses Körpers lag etwas niedriger als der des aus dem meta-Acetal gewonnenen Cumarons, nämlich bei 192—193; auch schmilzt das Pikrat um 6^0 niedriger, bei 66^0.

Wenngleich nun auch dadurch nachgewiesen ist, dass die beiden auf so verschiedenem Wege erhaltenen Cumarone nicht identisch sind, so wage ich doch nicht anzunehmen, dass aus dem meta Kresoxylacetal ausschliesslich α-Cumaron entsteht.

Giesecke hat allerdings durch seine Untersuchungen nachgewiesen, dass aus β-Naphtoxylacetal-

---

[1]) Berichte 11, pag. 773.

[2]) Perkin, Berichte 8 pag. 1959.

dehyd durch Condensation zweifellos β-Naphto-α-Furan erhalten wird, denn seine auf diesem Wege gewonnene Verbindung stimmt in jeder Beziehung mit dem auf synthetischem Wege aus dem β-Naphtol-α-Aldehyd gewonnenen β-Naphto-α-Furan überein.

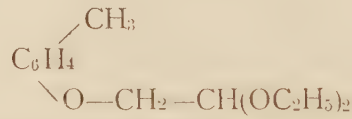
Es fehlt leider zur Zeit noch an einer genügenden Anzahl von Beobachtungen, ob die α-Cumarone einen höheren oder niederen Siedepunkt besitzen als die normalen. In Anbetracht des Umstandes, dass die Siedepunkte der beiden Cumarone nur um ein geringes differiren, möchte ich daher annehmen, dass aus dem meta-Kresoxylacetal bei der Condensation der Hauptmenge nach normales und nur zum kleineren Theil α-Cumaron entsteht, insbesondere auch deshalb, weil bei zahlreichen Condensationen nachgewiesen ist, dass eine Gruppe in Parastelluug zu dem Kohlenstoffatom, an welchem der Ringschluss erfolgen soll, sehr häufig condensationsfördernd wirkt.

Experimenteller Theil.

Das bei der vorliegenden Arbeit benutzte Chloracetal stellte ich mir nach der von Autenrieth[1] gegebenen Vorschrift selbst dar. Meta- und para-Kresol wurden mir von der Firma Dr. von Heyden, Radebeul in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt; ortho-Kresol bezog ich von der Firma Kahlbaum, Berlin.

Pseudocumenol stellte ich mir aus Pseudocumidin (Schuchardt) selbst dar nach den Angaben von Auwers[2].

Kresoxylacetal.



In einen mit Kühlrohr versehenen Rundkolben, welcher 250 gr absoluten Alkohols enthält, werden 23 gr in Scheiben geschnittenes Natrium eingetragen; zu dem so entstehenden und im überschüssigen Alkohol gelöst bleibenden Natriumäthylat werden

[1]) Ber. 24. 159.
[2]) Ber. 17. 2976.

108 gr Kresol und 152,5 gr Monochloracetal hinzugegeben. Die Mischung wird dann in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang im Schiessofen auf 180° C. erhitzt. Es findet eine Umsetzung zwischen dem Kresolnatrium und dem Chloracetal statt; dabei scheidet sich Kochsalz ab, während das neugebildete Kresoxylacetal im Alkohol gelöst bleibt.

Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen, in dem sich das Chlornatrium löst, während das Acetal als schweres gelbes Oel zu Boden sinkt; mit Hülfe des Scheidetrichters wird es von der übrigen Flüssigkeit getrennt. Das so gewonnene Rohprodukt wird mehrmals mit starker Natronlauge ausgeschüttelt, um das noch darin enthaltene Kresol zu binden und dann das Acetal über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Während die o- und m-Verbindung bei gewöhnlichem Druck destillirt werden kann, ist dies bei dem p-Acetal nur unter theilweiser Zersetzung möglich; letzteres muss deswegen unter vermindertem Druck fractionirt werden.

Die drei Acetale stellen farblose, ölige Flüssigkeiten von nur schwach aromatischem Geruch dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Ortho-Acetal:

Die Flüssigkeit siedet bei 262° C. und bleibt auch bei längerem Aufbewahren farblos; sie besitzt das spec. Gewicht 0,9928 (22° C.)

0,1368 gr lieferten bei der Verbrennung 0,3485 gr CO_2 und 0,1100 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,64 %	C = 69,44 %
H = 8,92 „	H = 8,91 „

Meta-Acetal:

Der Siedepunkt liegt bei 267—268° C.; auch dieses Acetal ist unverändert haltbar und besitzt das spec. Gewicht 0,9728 (14° C.).

Die Analyse von 0,1605 gr der Substanz ergab 0,4094 CO_2 und 0,1286 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,64 %	C = 69,53 %
H = 8,92 „	H = 8,84 „

Para-Acetal:

Unterwirft man das p-Acetal der Destillation bei gewöhnlichem Druck, so geht es allerdings bei 270° constant über, das aufgefangene Destillat ist aber etwas bräunlich gefärbt und besitzt einen stechend brenzlichen Geruch, der wohl auf theilweise Zersetzung zurückzuführen ist.

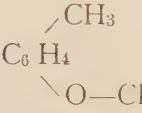
Nimmt man jedoch die Fractionirung im luftverdünnten Raum vor, so erhält man bei 20 mm Druck ein bei 157—158° übergehendes Destillat, welches schwach gelblich gefärbt ist und erst bei längerem Aufbewahren sich leicht bräunt. Das reine p-Acetal besitzt das spec. Gewicht 0,9959 (22° C.)

Die Analyse desselben ergab folgende Resultate: 0,1372 gr lieferten 0,3493 gr CO_2 und 0,1132 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,64 %	C = 69,38 %
H = 8,92 „	H = 9,11 „

Die Ausbeute bei allen drei Acetalen betrug 60—70 % der theoretisch möglichen Menge.

Kresoxylaldehydhydrat.



20 gr Acetal werden mit 200 gr Wasser und 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Da das Acetal sich als ölige Schicht auf der Oberfläche des Wassers ausbreitet, und deswegen das Sieden in Pausen und unter heftigem Stossen stattfindet, empfiehlt es sich, einige Thonscherben mit in den Kolben zu geben. Nach beendetem Sieden wird durch die Flüssigkeit ein Dampfstrom geleitet, um den gebildeten Aldehyd überzutreiben. Die ersten, milchig getrübten Theile des Destillats enthalten Alkohol und unzersetztes Acetal und werden verworfen; sobald die übergehende Flüssigkeit klar wird und einzelne Oeltropfen mit sich führt, fängt man in einer eisgekühlten Vorlage auf. Das Aldehydhydrat scheidet sich bald krystallinisch ab und ist nach dem Absaugen und Trocknen auf Thonplatten analysenrein. Das Filtrat hält etwas der Verbindung in Lösung; es empfiehlt sich daher, dasselbe auszuäthern.

Gröserе Mengen als die oben erwähnten 20 gr des Acetals auf einmal in Arbeit zu nehmen ist nicht räthlich, da eine genügende Ueberführung in Aldehyd dann nicht stattfindet und die Ausbeute, die sonst ca. 60 % der Theorie beträgt, eine geringere wird.

Alle drei Aldehyde haben die Eigenthümlichkeit, mit einem Molekül Wasser zu krystallisiren: sie sind in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas reichlicher löslich und zeichnen sich durch einen angenehmen Blumengeruch aus. Die wässrige Lösung derselben reducirt Fehling'sche Flüssigkeit und Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung leicht.

Ortho-Aldehyd:

Krystallisirt in schönen farblosen Nadeln aus Wasser und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 74°.

Bei der Verbrennung lieferten:

0,1003 gr Substanz 0,2360 gr CO_2 und 0,0668 gr H_2O, entsprechend 0,0643 gr C und 0,0074 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,28 %	C = 64,10 %
H = 7,14 „	H = 7,37 „

Meta-Aldehyd:

Krystallisirt ebenfalls in farblosen Nadeln, die bei 57° schmelzen.

Bei der Analyse lieferten 0,1423 gr 0,3340 gr CO_2 und 0,0911 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,28 %	C = 64,01 %
H = 7,14 „	H = 7,09 „

Para-Aldehyd:

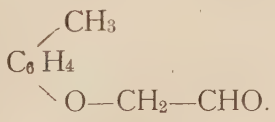
Bildet weisse, namentlich beim langsamen Verdunsten aus Aether sehr schön krystallisirende hexagonale Schuppen mit dem Schmelzpunkt 58°.

Analyse: 0,1502 gr lieferten 0,3554 gr CO_2 und 0,0977 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,28 %	C = 64,51 %
H = 7,14 „	H = 7,12 „

Speziell bei dem p-Aldehyd wurde beobachtet, dass die Krystalle bei längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure im evacuirten Exsiccator zu einem dicklichen Oel zerfliessen, welches wahrscheinlich den wasserfreien Aldehyd darstellt. Alles Wasser kann auf diesem Wege aber nicht entfernt werden, da ein Theil der Krystalle unverändert bleibt; wohl aber gelingt dies, wenn man das Hydrat im luftverdünnten Raum der Destillation unterwirft. Ausgeführt wurde dieser Versuch mit dem p-Kresoxylaldehydhydrat.

p-Kresoxylaldehyd.



Erhitzt man in einem nicht zu grossen Fractionirkölbchen das Hydrat unter vermindertem Druck, so

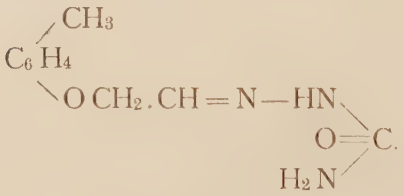
geht zuerst das gesammte Wasser fort, bei 126° und einem Druck von 27 mm geht dann der wasserfreie Aldehyd über. Er stellt ein farbloses, süsslich aromatisch riechendes Oel dar, welches schon bei kurzem Stehen an der Luft begierig Wasser aufnimmt und unter Ausscheidung von Krystallblättchen wieder in das Hydrat übergeht.

Bei der Analyse lieferten 0,1791 gr Substanz 0,4741 gr CO_2 und 0,1121 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,00 %.	C = 72,19 %.
H = 6,67 „	H = 6,92 „

Zur Characterisirung der drei Aldehyde fertigte ich folgende Derivate derselben an.

Kresoxylaldehydsemicarbazon.



Eine etwas mehr als nach der Berechnung nothwendige Menge salzsauren Semicarbazids wird in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natrium versetzt und zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Aldehyds hinzugegeben. Sofort beim Mischen der beiden Flüssigkeiten tritt

eine starke milchige Trübung ein. Beim Abkühlen und durch Schütteln scheidet sich das Semicarbazon bald in weissen Flocken ab, welche nach dem Auswaschen mit Wasser in heissem Wasser nochmals gelöst werden. Beim Erkalten krystallisirt die reine Verbindung in feinen, farblosen Nadeln aus, welche zu kleinen Büscheln zusammenschiessen.

ortho-Kresoxylaldehydsemicarbazon.

Die Krystalle schmelzen bei 151° und sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Aether Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Bei der Verbrennung lieferten 0,1203 gr Substanz 21,2 ccm Stickstoff bei 755,5 mm Barometerstand und 17° C.

Bereehnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	N = 20,36 %.

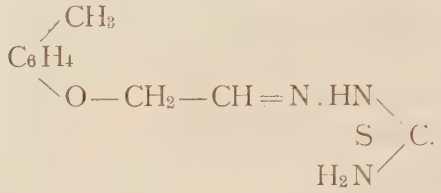
para-Kresoxylaldehydsemicarbazon.

Der Schmelzpunkt liegt bei 177° C. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die ortho-Verbindung.

Analyse: 0,1466 gr lieferten 25,8 ccm Stickstoff bei 766,5 mm Luftdruck und 22° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,28 %.	20,05 %.

meta-Kresoxylaldehydthiosemicarbazon.



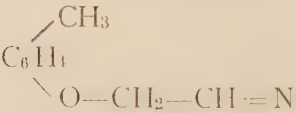
Ebenso wie mit salzsaurem Semicarbazid reagiren die Aldehyde auch mit Thiosemicarbazid schon in der Kälte und sehr leicht. Die Darstellung geschieht in der oben geschilderten Weise, das Umkrystallisiren geschieht aus Wasser.

Das reine Thiosemicarbazon bildet weisse Blättchen, die bei 107° schmelzen, leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser, schwerer in kaltem löslich sind.

0,1483 gr Substanz lieferten bei der Analyse 23,6 ccm Stickstoff bei 770 mm Luftdruck und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,83 %.	N = 18,88 %.

p-Kresoxylaldehydphenylhydrazon.



Die Verbindung bildet sich durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin auf eine heisse wässrige Lösung des Aldehyds und scheidet sich nach kurzer Zeit in Form weisser Wärzchen ab. Durch Umkrystallisiren aus

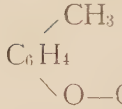
Methylalkohol erhält man das reine Hydrazon in kleinen weissen Nädelchen, die sich an der Luft bald röthlich färben.

Die Verbindung schmilzt bei 111° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Wasser.

Analyse: 0,0809 gr lieferten 8,8 ccm Stickstoff bei 763,5 mm Barometerstand und 31° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,66 %.	N = 11,74 %.

Kresoxylaldoxim.



Von allen Derivaten der drei Kresoxylaldehyde sind die Oxime am meisten zur Unterscheidung der Aldehyde geeignet, da sie leicht rein dargestellt werden können und ihre Schmelzpunkte so weit auseinander liegen.

Bringt man eine wässrige Lösung des Aldehyds mit der etwas mehr als äquimolecularen Menge in Wasser gelösten und durch Natriumcarbonat genau neutralisirten salzsauren Hydroxylamins zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Oxim in Form feiner Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden können.

Ortho-Oxim:

Farblose, etwas spröde Nadeln vom Schmelzpunkt 117° C.

Analyse: 0,1203 gr lieferten bei der Verbrennung 8,7 ccm Stickstoff bei 15° C. und 770,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	N = 8,56 %

Meta-Oxim:

Sehr feine, lange, etwas verfilzte Nadeln, die bei 87° C. schmelzen.

Analyse: 0,1532 gr lieferten 11,2 ccm Stickstoff bei 17° C. und 770 mm Luftdruck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	N = 8,61 %

Para-Oxim:

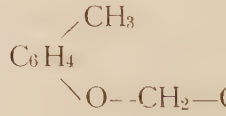
Kleine farblose Nadeln, welche bei 99° schmelzen.

Analyse: 0,1642 gr lieferten 12,3 ccm Stickstoff bei 25° C. und 765,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	N = 8,40 %

Alle drei Verbindungen sind leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwieriger in Wasser löslich.

Kresoxylessigsäurenitril.



Um von den Oximen zu den Nitrilen der drei schon bekannten Kresoxylessigsäuren zu gelangen, löst man das Oxim in der zehnfachen Menge Essig-

säureanhydrid und erhitzt die Lösung 40 Minuten lang am Rückflusskühler unter Verhinderung eines allzu heftigen Siedens. Darauf wird mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das dabei sich ausscheidende dunkelbraune Oel wird mit Aether aufgenommen und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers unterwirft man den Rückstand der Destillation.

Ortho-Nitril. Die reine Verbindung geht bei 249—250° über und ist eine gelbliche Flüssigkeit von characteristischem Geruch, die sich beim Aufbewahren etwas dunkler färbt.

Analyse: 0,1201 gr lieferten 10,2 ccm Stickstoff bei 20° und 755,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,52 %	N = 9,65 %.

Meta-Nitril. Ebenfalls gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkt 254°.

Analyse 0,1300 gr lieferten 10,8 ccm Stickstoff bei 23° C. und und 764,5 mm Luftdruck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,52 %	N = 9,38 %

Para-Nitril:

Während die beiden ersten Nitrile flüssig sind, ist die para-Verbindung fest. Man gewinnt sie rein in folgender Weise: Unterwirft man das wie oben beschrieben erhaltene Rohproduct der Destillation, so gehen bis zu 200° die letzten Theile von Wasser und Essigsäure über; die von da ab bei verschiedenen

Temperaturen ohne constanten Siedepunkt übergehenden Antheile werden bis zu 260° aufgefangen und in Eis abgekühlt. Sehr bald scheiden sich grosse, breite Nadeln ab, während eine gelbliche, nicht erstarrende Flüssigkeit zurückbleibt. Die Nadeln können durch sorgfältiges Abtrocknen mit Filtrirpapier analysenrein erhalten werden.

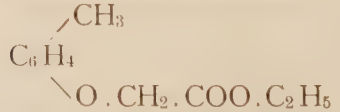
Die meisten festen Bestandtheile scheiden sich aus der Fraction 250—260° ab, so dass wohl der Siedepunkt der Verbindung innerhalb dieser Grenzen liegt.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Wasser leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 40° C. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine wässrige Lösung des Nitrils wurde die bei 135° schmelzende p-Kresoxylessigsäure erhalten.

Analyse: 0,2091 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 17,5 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,52 %	N = 9,70 %

p-Kresoxylessigsäureäthylester.



Der Ester kann direct aus dem Nitril der Säure durch Ueberführung desselben in den salzsauren Imidoäther und darauf folgende Spaltung des letzteren mit Wasser dargestellt werden. Wesentlich für das

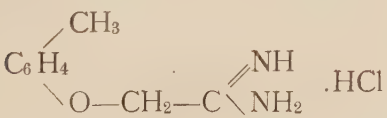
Gelingen ist das Einhalten der molecularen Verhältnisse.

1,9 gr Nitril wurden mit 0,6 gr absolut wasserfreiem Aethylalkohol in ein gewogenes trocknes Kölbchen gebracht und dazu 0,47 gr trocknes Salzsäuregas geleitet. Das anfänglich nur feuchte Gemisch wurde bald flüssig um dann zu einer röthlichbraunen, harten, krystallinischen Masse zu erstarren, welche den salzsauren Imidoäther darstellt. Da bei diesem Vorgange Erwärmung eintritt, ist es nothwendig, den Kolben mit Eiswasser zu kühlen, um ein Verdunsten des Aethers zu verhüten. Durch kaltes Wasser wird der Imidoäther auch bei längerem Stehen nicht zersetzt; erst beim Erwärmen tritt die Spaltung unter Abscheidung eines gelben Oels ein. Der Ester wird durch Destillation gereinigt und stellt eine farblose, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit dar, die bei 262° siedet.

Bei der Verbrennung lieferten 0,2197 gr des Esters 0,5460 gr CO_2 und 0,1377 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,04 %	C = 67,77 %
H = 7,21 „	H = 6,96 „

Salzsaures p-Kresoxylacetamidin.



Behandelt man den in vorher beschriebener Weise erhaltenen Imidoäther mit absolut alkoholischem

Ammoniak, so bildet sich das entsprechende Amidinchlorid.

Zu diesem Zweck übergiesst man den trocknen und fein gepulverten Imidoäther mit nicht allzuviel absolut alkoholischer concentrirter Ammoniaklösung in einem kleinen Kölbchen. Unter Salmiakausscheidung färbt sich die Flüssigkeit roth. Nach ungefähr 48 Stunden und häufigem Umschütteln hat sich die Hauptmenge des ausgeschiedenen Ammoniumchlorids gelöst und ist in Reaction getreten. Es wird alsdann filtrirt, das zurückbleibende Chlorammonium mit Alkohol nachgewaschen und die Hauptmenge des Alkohols bei gelinder Wärme verdunstet: der Rest der Lösung wird im evacuirten Exsiccator der Krystallisation überlassen.

Aus der Flüssigkeit scheiden sich schön ausgebildete Nadeln ab, neben welchen nach dem gänzlichen Verdunsten des Alkohols eine dickliche, rothgefärbte Flüssigkeit zurückbleibt: um letztere zu entfernen kocht man den ganzen Krystallkuchen mehrmals mit Äther aus. Die zurückbleibenden Krystalle, welche das salzsaure Amidin darstellen, werden in wenig absolutem Alkohol gelöst und daraus durch überschüssigen Aether ausgefällt. Die dabei sich ausscheidenden, feinen, an den Enden abgestumpften Nadeln stellen die reine Verbindung dar. Sie sind leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol und garnicht in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°.

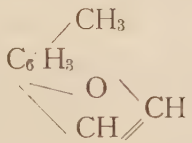
Analyse: 0,1636 gr lieferten 19 ccm Stiekstoff bei 15° und 766,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,96 %	N = 13,69 %

0,1301 gr der Substanz in Wasser gelöst verbrauchten bei der maassanalytischen Bestimmung des Salzsäure-Gehaltes 6,5 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung, was einem Salzsäuregehalt von 18,21 % entspricht; berechnet war ein Gehalt von 18,20 %.

Wie alle Amidinchloride liefert auch diese Verbindung mit Platinchlorid ein in goldgelben Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz, welches bei 193° schmilzt.

Methyl-Cumarone.



In eine in der Siedehitze bereitete Lösung von 3 Theilen Zinkchlorid in 10 Theilen Eisessig wird ein Theil des Kresoxylacetals eingetragen und das Gemisch ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. (Langes Erhitzen beeinträchtigt die Ausbeute an Cumaron, da starke Verharzung eintritt.) Die anfänglich klare Lösung trübt sich dabei und nimmt eine rothe Farbe an, die bald in dunkelbraun übergeht. Das Gefäss wird nach beendetem Erhitzen abgekühlt und die Essigsäure mit concentrirter Natronlauge schwach übersättigt. Die alkalische Flüssigkeit wird der Destillation im Dampfstrom unterworfen.

Gleich mit den ersten Antheilen, welche aus dem bei der Reaction sich bildenden Essigsäure-

Aethylester bestehen, geht der grösste Theil des entstandenen Cumarons über: der Rest folgt mit den Wasserdämpfen. Die Destillation kann unterbrochen werden, sobald die Tropfen, welche im Destillat schwimmen, klein werden.

Die übergegangene Flüssigkeit wird zweimal ausgeäthert, und der Aether ohne Erwärmung verdunstet. Das zurückbleibende, etwas gelblich gefärbte Oel wird nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen.

6 Methyl-Cumaron aus ortho-Acetal.

Farblose Flüssigkeit, die bei 190—191° siedet, das specifische Gewicht 1,0490 (19°) und den Brechungsindex 1,5525 (17°) besitzt; mit concentrirter Schwefelsäure in kleiner Menge erhitzt färbt es sich dunkelroth.

Analyse: 0,1391 gr lieferten bei der Verbrennung 0,4166 gr CO_2 und 0,078 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,66 %
H = 6,06 „	H = 6,18 „

5 Methyl-Cumaron aus meta-Acetal.

Farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 195—196° und dem specifischen Gewicht 1,056 (15°); der Brechungsexponent ist 1,5540 (16°). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt färbt es sich schön dunkelviolett.

Analyse: 0,1144 gr lieferten 0,3427 gr CO_2 und 0,0660 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,64 %
H = 6,06 „	H = 6,38 „

4 Methyl-Cumaron aus p-Acetal.

Farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,0467 (15^0) und dem Brechungsexponenten 1,5470 (16^0). Der Siedepunkt liegt bei 197—199°. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt färbt es sich rothbraun.

Analyse: 0,1135 gr der Verbindung lieferten 0,3394 gr CO_2 und 0,0664 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,58 %
H = 6,06 „	H = 6,43 „

Alle drei beschriebenen Methyl-Cumarone lösen sich leicht in Alkohol und Aether und sind unlöslich in Wasser. Sie entfärben Bromwasser in der Kälte und polymerisiren sich durch kalte Schwefelsäure, indem sie harzig erstarren. Bei längerem Aufbewahren dunkeln sie nach und färben sich etwas bräunlich.

Die Ausbeuten waren bei allen drei Verbindungen sehr gering und überstiegen nicht 5 % der theoretischen Menge.

Unter Zuhülfenahme der als Brechungsexponent und specifisches Gewicht gefundenen Zahlen wurde für die drei Körper die Molecularrefraction berechnet nach der Formel

$$\mathfrak{M} = \frac{(n^2 - 1)\,P}{(n^2 + 2)d}$$

n = Brechungsexponent
P = Moleculargewicht
d = specifisches Gewicht

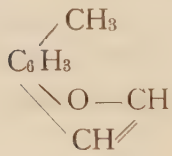
gesetzt ist.

Dabei wurden folgende Werthe gefunden:

6 Methyl-Cumaron $\mathfrak{M}$ = 40,016
5 Methyl-Cumaron „ = 40,081
4 Methyl-Cumaron „ = 40,228

Durch Addition der Atomrefractionen und bei Annahme von 4 doppelten Bindungen in der Formel C_9H_8O ergiebt sich die Molecularrefraction zu 39,108, also zu einem Werthe, dessen Differenz von den experimentell ermittelten drei Zahlen noch innerhalb der zulässigen Fehlergrenze sich bewegt.

Methyl-Cumaron-Pikrat.



$\cdot\ C_6H_2(NO_2)_3\,.\,OH.$

Moleculare Mengen des Cumarons und der Pikrinsäure werden bei möglichst gelinder Wärme in einem kleinen Reagenzglase zusammengeschmolzen, die rasch krystallinisch erstarrende Schmelze in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Das Pikrat krystallisirt bald in feinen gelben Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren der Mutterlauge schnell

auf Thonplatten zu trocknen sind. Man darf die Nadeln nicht längere Zeit mit der Luft in Berührung lassen und auch nicht in zu dünner Schicht trocknen, da die Verbindung sich leicht, namentlich an den Rändern zersetzt und glattauf in Cumaron, welches sich verflüchtigt und Pikrinsäure zerfällt.

6 Methyl-Cumaron Pikrat.

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

Analyse: 0,2220 lieferten 22,8 ccm Stickstoff bei 21° und 763 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,63 %	N = 11,71 %

5 Methyl-Cumaron-Pikrat.

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

Analyse: 0,1618 gr lieferten 15,8 ccm Stickstoff bei 12° und 770,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden;
N = 11,63 %	N = 11,74 %

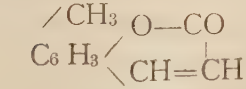
4 Methyl-Cumaron-Pikrat:

Gelbe Nadeln bei 73° schmelzend.

Analyse: 0,2508 gr lieferten 24,3 ccm Stickstoff bei 9,5° C. und 752 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,63 %	N = 11,52 %

6 Methyl-Cumarin.



Um zu dem im Kern methylirten Cumarin zu

gelangen, welches die Methylgruppe in der meta-Stellung zum Hydroxyl enthält, behandelt man den meta-Homo-Salicylaldehyd in der von Perkin angegebenen Weise mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium. Der im vorliegenden Falle verwendete meta-Homosalicylaldehyd wurde nach der von Tiemann und Schotten angegebenen Methode aus meta-Kresol, Aetzkali und Chloroform dargestellt.

Je 3,5 gr dieses Aldehyds wurden mit 4 gr entwässertem essigsaurem Natrium und 5 gr Essigsäure-Anhydrid im geschlossenen Rohr 8 Stunden hindurch auf 160—170° erhitzt. Der Inhalt erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse von bräunlicher Farbe; da in den Röhren ein ziemlich starker Druck vorhanden ist, so sind dieselben unter den bekannten Vorsichtsmassregeln zu öffnen.

Nachdem der Röhreninhalt mit Wasser aufgenommen ist, wird die Essigsäure mit Natronlauge neutralisirt und das Ganze der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Da das Cumarin nur schwierig mit Wasserdämpfen übergeht, empfiehlt es sich, den Kolben soviel als angängig zu füllen und durch eine Flamme zu erhitzen.

Mit den ersten Antheilen des Destillats geht unveränderter Aldehyd in Form gelber Oeltropfen über; diese Theile werden verworfen. Man fängt das Destillat auf, sobald sich in demselben weisse Nadeln auszuscheiden beginnen, was zum Theil

schon im Kühlrohr geschieht. Nach längerem Stehen scheidet das Destillat sämmtliches Cumarin aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann die Verbindung analysenrein erhalten werden.

Das Methyl-Cumarin stellt weisse, in grösserer Menge etwas grünlich schimmernde Nadeln dar, die in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem etwas leichter löslich sind. Der Geruch ist ausgesprochen cumarinartig, was namentlich in starker Verdünnung hervortritt, und haftet Gegenständen, die mit der Verbindung in Berührung gekommen sind, lange an.

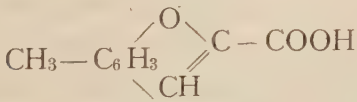
Der Schmelzpunkt liegt bei 90°.

Analyse: 0,1527 gr lieferten bei der Verbrennung 0,4208 gr CO_2 und 0,0727 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	C = 75,11 %
H = 5,00 „	H = 5,23 „

Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig geringe, da aus 60 gr des Aldehyds nur ca. 7 gr des methylirten Cumarins erhalten werden konnten.

5 Methyl-Cumarilsäure.



Diese Säure kann leicht aus dem Methyl-Cumarin über dessen Dibromid hinweg nach dem von Fittig angegebenen Verfahren mit Hülfe alkoholischen Kalis gewonnen werden.

Das Methyl-Cumarin wird hierzu in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der zur Darstellung des Dibromids nöthigen Menge Brom, welches ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, versetzt. Die anfänglich dunkelbraun gefärbte Mischung wird allmählich heller und nimmt eine röthliche Färbung an. Schon bei längerem Stehen spaltet sich das eine Brom-Atom zum Theil in Form von Bromwasserstoff ab; noch mehr tritt diese Reaction beim Verdunsten des Lösungsmittels in der Wärme des Wasserbades ein.

Der Rückstand, der nunmehr ein Gemisch von di- und monobromirtem Methyl-Cumarin darstellt, ist ein röthlich gefärbtes Oel, welches nur theilweise krystallisirt. Dasselbe wird in kleinen Portionen in heisse alkoholische Kalilauge eingetragen; unter lebhafter Reaction und bedeutender Erwärmung tritt die völlige Abspaltung des Broms ein, welches sich in Form von Bromkalium abscheidet. Es wird noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dann Wasser bis zur klaren Lösung des Salzes hinzugegeben und der Alkohol verdunstet. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Nadeln aus, welche das Kaliumsalz der Methyl-Cumarilsäure darstellen. Versetzt man die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure, so tritt milchige Trübung ein und endlich scheidet sich die freie Säure in unreinem Zustande als krystallinische Masse aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser werden die Krystalle in Sodalösung nochmals gelöst und die freie Säure wiederum mit Salzsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird wieder-

holt, bis die gewonnene Verbindung eine rein weisse Farbe besitzt; durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann sie dann analysenrein erhalten werden.

Die Säure krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Analyse: 0,1526 gr lieferten 0,3823 gr CO_2 und 0,0655 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,18 %	C = 68,28 %.
H = 4,54 „	H = 4,71 „

5 **Methyl-Cumaron aus Methyl-Cumarilsäure.**

Die trockne Methyl-Cumarilsäure wird mit der vierfachen Menge feingepulverten Aetzkalks oder auch Natronkalks sorgfältig gemischt und das Gemenge in einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Rohr, welches knieförmig gebogen ist, erhitzt. Den Theil des Rohres, welcher das Gemisch enthält, stellt man horizontal und beginnt mit der Erhitzung am geschlossenen Ende. Die Säure zerfällt dabei in Kohlensäureanhydrid, welches an den Kalk gebunden wird und Cumaron, das dampfförmig entweicht und schliesslich ohne besondere Kühlung in flüssiger Form überdestillirt. Der Rückstand ist ein wenig bräunlich gefärbt; um die letzten darin enthaltenen Spuren von Cumaron zu gewinnen, kann man denselben ausäthern. Das übergegangene Destillat wird ebenfalls mit Aether aufgenommen,

über Chlorcalcium getrocknet und der Rectification unterworfen. Bei 192—193° geht das reine 5 Methyl-Cumaron über.

Es ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von characteristischem Cumarongeruch, welches mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, dieselbe violette Farbenreaction zeigt, wie das aus meta-Kresoxylacetal gewonnene.

Analyse: 0,1249 gr lieferten bei der Verbrennung 0,3736 gr CO_2 und 0,0724 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,50 %
H = 6,06 „	H = 6,40 „

Das Pikrat dieser Verbindung wurde in derselben Weise wie die bisher beschriebenen Pikrate gewonnen. Es krystallisirt in gelben Nädelchen, welche bei 67° schmelzen.

Analyse: 0,1281 gr lieferten 13 ccm Stickstoff bei 18° und 749 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,63 %	N = 11,55 %

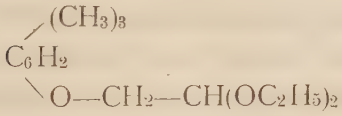
Das zur Darstellung des Pseudocumenoxylacetals verwendete Pseudocumenol wurde aus Pseudocumidin in folgender Weise gewonnen:

Je 25 gr Pseudocumidin wurden mit 50 gr concentrirter Schwefelsäure und 150 gr Wasser bis zur klaren Lösung des Cumidins erwärmt; alsdann wurden noch 1000 gr Wasser hinzugefügt und das ganze auf + 5° abgekühlt. Aus einem Scheidetrichter

wurde alsdann eine wässrige Lösung von 12,75 gr salpetrigsaurem Natrium ohne Rücksicht auf das in reichlicher Menge ausgeschiedene Cumidinsulfat tropfenweise zugegeben. Die Temperatur ist dabei auf 5^0 bis 6^0 zu erhalten. Das Cumidinsulfat verschwindet in dem Grade, wie die Diazotirung fortschreitet. Zum Schluss resultirt eine klare etwas bräunliche Flüssigkeit. Dieselbe wird im Wasserbade sehr langsam erwärmt; unter Stickstoffentwicklung zerfällt die Diazoverbindung, während sich ein dunkelbraunes Oel abscheidet. Die Gesammtmenge wird der Destillation im Dampfstrom unterworfen, wobei das entstandene Pseudocumenol in öligen Tropfen, die schon im Kühlrohr erstarren, übergeht. Nach dem Absaugen werden die Krystalle auf Thonplatten getrocknet.

Das so gewonnene Pseudocumenol krystallisirt in feinen, etwas gelblichen Krystallen und zeigt den geforderten Schmelzpunkt von 72^0.

Pseudocumenoxylacetal.



Das Pseudocumenoxylacetal wird aus Monochloracetal und Pseudocumenol-Natrium in alkoholischer Lösung durch Erhitzen im geschlossenen Rohr wie die Kresoxylacetale gewonnen, nur wurde die Erhitzung auf eine Dauer von 20 Stunden ausgedehnt,

wodurch eine Erhöhung der Ausbeute auf 75—80 % der Theorie bewirkt wird.

Die weitere Behandlung ist, wie bei Kresoxylacetal angegeben.

Das reine Pseudocumenoxylacetal siedet bei 290° und ist eine gelbliche, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9886 (19°).

Analyse: 0,1345 gr lieferten 0,3511 gr CO_2 und 0,1174 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,42 %	C = 71,15 %
H = 9,52 „	H = 9,66 „

Pseudocumenoxylaldehyd.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\ O—CH_2—CH(OH)_2.\end{cases}$$

Auch bei der Darstellung dieser Verbindung ist das Verfahren dasselbe wie bei der entsprechenden Kresolverbindung. Der mit Hülfe von Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd bleibt sehr lange ölig-flüssig und erstarrt auch im Kältegemisch nur theilweise. Sehr leicht ist er fest zu erhalten, wenn man das Gesammtdestillat zweimal ausäthert. Beim Verdunsten des Aethers scheidet er sich in kleinen weissen Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden.

Der Aldehyd besitzt einen sehr angenehmen, an Citronen erinnernden Geruch und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwieriger löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 81°. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie.

Analyse: 0,1478 gr lieferten 0,3640 gr CO_2 und 0,1088 gr H_2O.

Für die Verbindung $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\O—CH_2—CH(OH)_2\end{cases}$ waren

berechnet C = 67,34 % H = 8,16 %.

Die Analyse ergab einen Gehalt von C = 67,11 %, H = 8,18 %.

Es krystallisirt also auch dieser Aldehyd mit einem Molekül Wasser. Die Verbindung schmilzt, wie oben erwähnt, bei 81° zu einer milchig getrübten Flüssigkeit; erhitzt man langsam weiter, so tritt bei 100° ein plötzliches Aufsteigen der geschmolzenen Masse ein, und diese wird durchsichtig. Ebenfalls ein Beweis für das Vorhandensein von Krystallwasser.

Pseudocumenoxylaldoxim.

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\O—CH_2—CH=N.OH.\end{cases}$$

Das nach der früher beschriebenen Methode dargestellte Oxim scheidet sich nicht krystallinisch, sondern in Form weisser Flocken ab, die beim Schütteln zu grösseren, etwas klebrigen Massen zusammen-

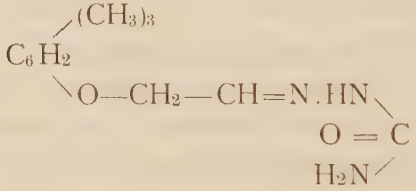
ballen und bei längerem Stehen unter Wasser erhärten. Bringt man diese durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Wasser wieder in Lösung, so scheidet sich die reine Verbindung aus dem Filtrat beim Erkalten in sehr schönen weissen Nadeln aus.

Diese schmelzen bei 110° und sind in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Analyse: 0,1769 gr lieferten 11,6 ccm Stickstoff bei 23° und 762 mm Luftdruck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,25 %	N = 7,40 %

Pseudocumenoxylaldehydsemicarbazon.

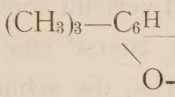


Auch diese Verbindung entsteht in analoger Weise wie das Kresoxylaldehydsemicarbazon: es empfiehlt sich jedoch, die Aldehydlösung mit der Lösung des Semicarbazidchlorides, von dem man einen Ueberschuss anzuwenden hat, einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden zu erhitzen. Das sich ausscheidende Semicarbazon wird aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so als weisses, krystallinisches Pulver, welches in Aether und Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 190—191°.

Analyse: 0,1562 gr lieferten 24,75 ccm Stickstoff bei 26,5° und 764 mm Luftdruck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,87 %	N = 17,88 %.

3,4,6 — Trimethyl-Cumaron.



Ebenso wie die Kresoxylacetale lässt sich auch das Pseudocumenoxylacetal zu einem im Kern methylirten Cumaron condensiren. Dasselbe wird als ein 3, 4, 6 Trimethylcumaron zu bezeichnen sein.

Die Condensation wurde in gleicher Weise wie früher ausgeführt mit der kleinen Abänderung, dass an Stelle der 10 Theile Eisessig nur 5 verwendet wurden.

1 Theil des Acetals wird in eine heisse Lösung von 3 Theilen Chlorzink in 5 Theilen Eisessig eingetragen; indem sich die ganze Flüssigkeit momentan grün färbt, tritt lebhafte Reaction ein. Dabei scheidet sich ein gelbes auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel ab. Das Ganze wird noch einmal kurz zum Sieden erhitzt und dann in einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge eingetragen. Mit Hülfe von Wasserdämpfen wird dann das Cumaron übergetrieben, aus dem Destillat mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Das reine Trimethyl-Cumaron geht bei 236° als farblose Flüssigkeit über.

In einer Eis-Kochsalzmischung erstarrt es in schönen federförmigen Krystallen; dieselben schmelzen jedoch schon wieder bei Zimmertemperatur.

Das specifische Gewicht ist 1,0205 (21°). Der Brechungsexponent gleich 1,5470 (21°). Es besitzt den characteristischen Cumarongeruch, entfärbt Bromwasser in der Kälte und verleiht concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen zuerst eine schwach rothe, dann dunkelviolette Farbe, die schliesslich in dunkelroth übergeht.

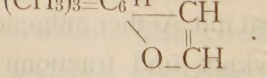
Die Ausbeute ist eine bedeutend bessere als bei der Darstellung der monomethylirten Cumarone, da aus 28 gr Acetal 3,1 gr analysenreines Cumaron gewonnen werden konnten (17 % der Theorie.)

Analyse: 0,1210 gr Substanz lieferten 0,3645 gr CO_2 und 0,0855 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,50 %	C = 82,15 %
H = 7,50 „	H = 7,85 „

Auch bei dieser Verbindung wurde die Molecularrefraction mit Hülfe des Brechungsexponenten und des specifischen Gewichtes bestimmt und zu 49,73 gefunden; berechnet war dieselbe zu 50,61.

Trimethyl-Cumaron-Pikrat.



. $C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Das Pikrat wird in der früher beschriebenen Weise durch Zusammenschmelzen von Trimethyl-

cumaron und Pikrinsäure erhalten und durch Umkrystallisation aus Alkohol und Wasser gereinigt.

Es stellt prächtige, orangefarbige Nadeln dar, welche bei 105° schmelzen.

Analyse: 0,1847 gr lieferten 17,5 ccm Stickstoff bei 26° und 762,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,79 %	N = 10,50 %.

Zum Schluss möge es mir gestattet sein, eine vergleichende Zusammenstellung der Siedepunkte von den 4 Acetalen und den 4 Cumaronen zu geben, aus der ersichtlich ist, dass die Siedepunkte von der ortho- und meta- zur para-Verbindung ansteigen und dann wiederum von den entsprechenden Trimethyl-Verbindungen noch übertroffen werden.

Acetal	S. P.	Cumaron	S. P.
o-Kresoxylacetal	262°	6-Meth.-Cum.	190—191°
m- „	267°	5- „ „	195—196°
p- „	270°	4- „ „	197—199°
Pseudocum. Acetal	290°	3, 4, 6- „ „	236°.

Auffallend ist es, dass sich die Derivate der Acetale dieser Regelmässigkeit nicht fügen. Es sind namentlich die Derivate des ortho-Kresoxylacetals, welche z. Th. erheblich höhere Schmelzpunkte resp. Siedepunkte zeigen, als die entsprechenden meta- und para-Verbindungen; eine Thatsache, die den sonstigen Beobachtungen, dass die ortho-Verbindungen die niedrigsten Zahlen zeigen, widerspricht.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Stoermer ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdocent Dr. Stoermer für die freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.